

УДК 543.27.274: 53.087.92

Профессор Т.А. Кучменко, студент А.А. Богдаев,
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии.
тел. (473)-255-07-62
E-mail: tak1907@mail.ru

Professor T.A. Kuchmenko, student A.A. Bogdaev
(Voronezh state university of engineering technology) Department of physical and analytical chemistry. phone (473)-255-07-62
E-mail: tak1907@mail.ru

Сравнение эксплуатационных характеристик пьезорезонаторов ОАВ-типа для создания химических сенсоров

Comparison of performance piezo resonators BAW-type to create chemical sensor

Реферат. В настоящее время актуально создание малогабаритных недорогих аналитических устройств. Миниатюризация и удешевление газовых сенсоров колебательного типа связана с возможностью использования резонаторов меньших, чем традиционно применяемых размеров невысокой стоимости. В исследовании применяли сенсоры двух типов: выполненные на базе резонаторов объемных акустических волн (ОАВ) марки РК 169 с частотой автоколебаний 10 МГц и мини-сенсоры, выполненные на базе резонаторов марок МВС 10000 и МВС 15000 с частотами автоколебаний 10 и 15 МГц соответственно. В качестве модификатора электродов использовали хроматографический сорбент полиэтиленгликоль ПЭГ-2000. Проверку чувствительности микровзвешивания и оценку других эксплуатационных свойств сенсоров проводили в парах хлороформа, пропанола-2 и бензола. Из-за горизонтального расположения кварцевой пластины мини-резонатор имеет меньшую доступную поверхность сорбции, вследствие чего наблюдается снижение аналитических сигналов по сравнению с традиционно применяемыми резонаторами. Для мини-сенсоров установлена масса модифицирующего покрытия до срыва автоколебаний, которая не превышает 3 мкг, что на порядок меньше, чем для традиционно применяемых систем. Установлено, что отклики мини-сенсоров в парах тест-соединений выше, чем у традиционно применяемых. При этом отклики тем больше, чем больше базовая частота колебаний резонатора и масса наносимого покрытия. В результате исследования установлено, что мини-сенсоры могут использоваться для решения узкого круга задач в анализе, их чувствительность выше, чем у традиционно применяемых сенсоров, но они имеют существенные ограничения по массе модифицирующего покрытия.

Summary. Currently creation of small inexpensive analytical devices is very actual. Possibility of miniaturization vibrational gas sensors is associated with the possibility of using resonators smaller than the traditionally used sizes. The study used two types of sensors: sensors based on BAW resonators brand RK 169 with frequency of self-oscillation of 10 MHz and a mini - sensors, resonators based on BAW resonators brand MBC 10000 and MBC 15000 with frequencies of self-oscillation of 10 and 15 MHz respectively. As modifier of electrodes polyethylene glycol PEG 2000 was used. Check of sensitivity of microbalance and evaluation other performance properties of sensors was carried in pairs chloroform, 2-propanol and benzene. Mini -sensor has a smaller surface available sorption, whereby mini-sensors have a smaller analytical signal as compared traditional used resonators. Mass of coating which cause failure of self-oscillation for mini -sensors does not exceed 3 mcg and it is much smaller than for traditionally used sensors. It has been established that the analytical signal of mini-sensors in pairs of test compounds is higher than analytical signal of traditionally used sensors. Analytical signal is more for sensors with higher mass of coating and for sensors with higher self-oscillation frequency. The study found that the mini-sensors can be used for a narrow range of problems in the analysis. the sensitivity of mini-sensors is higher than that traditionally used sensors, but they have significant limitations on weight of coating.

Ключевые слова: сенсор, пьезокварцевое микровзвешивание, геометрия резонаторов, миниатюризация сенсоров, анализ газовых сред.

Keywords: QCM, the geometry of resonator, miniaturization of sensors, the analysis of gases.

В настоящее время в аналитической практике широко применяются различные резонансные системы в качестве трансдюсеров газовых сенсоров: резонаторы объемных (ОАВ, BAW) [1, 2, 3], поверхностных (ПАВ, SAW) [4] акустических волн, микроконсоли [5, 6]. Каждый тип резонансных сенсоров имеет свои преимущества и ограничения, характеризуется различными эксплуатационными

характеристиками и, как следствие, областью применения, набором решаемых задач.

Особенно актуально создание малогабаритных и недорогих аналитических устройств для экспрессного определения легколетучих соединений в промышленных, природных объектах, пищевых и непищевых материалах [7].

© Кучменко Т.А., Богдаев А.А., 2014

Миниатюризация и удешевление газочувствительных сенсоров на основе колебательных систем связана с возможностью использования резонаторов меньших размеров, чем традиционно применяемых для создания химических сенсоров, отличающихся невысокой стоимостью. Поэтому актуален поиск новых видов преобразователей, в том числе колебательных, отвечающих требованиям современной сенсорики.

Более 50 лет при разработке газовых сенсоров в качестве преобразователей сигнала применяются пьезокварцевые резонаторы ОАВ-типа с диаметром кварцевой пластины 5-10 мм, с двусторонним размещением металлических электродов диаметром 3-5 мм. Сенсоры на их основе применяются как в качестве индивидуальных измерительных устройств, элементов детекторов, так и в массиве из 4-64 элементов в системах «электронный нос» [3]. Объем рабочей камеры (детектора) определяется геометрией преобразователя, поэтому для уменьшения этой части приборов на основе пьезосенсоров необходимы преобразователи эффекта взаимодействия аналита с сорбентом меньших геометрических размеров.

Известно, что наибольшее влияние на чувствительность микровзвешивания оказывает базовая частота колебаний резонатора. В соответствии с моделью Зауэрбрея [2], аналитический сигнал находится в квадратичной зависимости от базовой частоты, и чем она больше, тем больше отклик сенсора при прочих равных условиях. Поэтому в последнее время при разработке высокочувствительных газовых сенсоров предпочтение отдают резонаторам, колеблющимся с высокой частотой.

Цель исследования – оценить некоторые эксплуатационные характеристики высокочастотных пьезокварцевых резонаторов ОАВ-типа с одной рабочей поверхностью в качестве химических мини-сенсоров.

В ходе исследования решались задачи по определению массовой чувствительности, предельной нагрузки по массе плёнки модификатора, диапазона оптимальных масс, времени отклика, регенерации на примере пленки широко применяемой хроматографической фазы – полиэтиленгликоль ПЭГ-2000.

В исследовании применяли сенсоры двух типов: на основе традиционных и мини-преобразователей. Химические сенсоры изготавливали на основе пьезоэлектрических кварцевых резонаторов ОАВ-типа марки РК 169 с базовой частотой колебаний 10 МГц и $S_{эл} = 0,2 \text{ см}^2$ (стандартные), мини-сенсоры - на базе кварцевых ре-

зонаторов марки МВС 10000 и МВС 15000 с базовой частотой колебаний 10 и 15 МГц соответственно, $S_{эл} = 0,053 \text{ см}^2$ (рисунок 1).

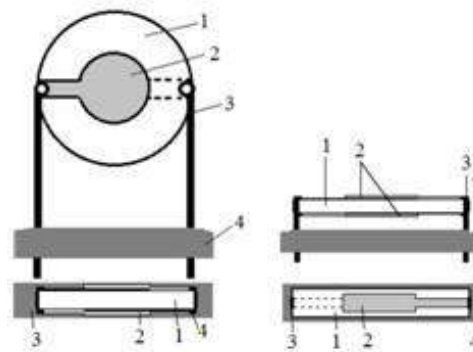


Рисунок 1. Устройство стандартного и мини-резонатора: 1 – кварцевая пластина, 2 – электроды, 3 – элементы крепления, 4 – основание.

Электроды обоих видов резонаторов модифицировали методом статического испарения капли ацетонового раствора ПЭГ-2000.

Так как для мини-сенсоров масса покрытия до срыва автоколебаний (предельная нагрузка по массе) неизвестна, то варьировали объем раствора сорбента так, чтобы с учётом практически полного (порядка 80 %) удаления ацетона при сушке масса плёнки составляла от 1 до 3 мкг. Применяли два варианта нагрузки резонатора: симметричная – на два электрода, асимметричная – с одной стороны кварцевой пластины. Для сравнения возможностей стандартных и мини-сенсоров использовали многоканальный анализатор газов «МАГ-8» (ООО «Сенсорные технологии», Воронеж) с 8-ю каналами для сенсоров и ячейкой детектирования объемом 60 см³. Массив комплектовали сенсорами, различающимися по геометрической конфигурации, базовой частоте, массе и вариантам наносимого покрытия.

В качестве тест-веществ при оценке эксплуатационных свойств пьезосенсоров применяли пары хлороформа, бензола, пропанола-2 квалификации «х.ч.».

Каждый сенсор характеризуется: базовой частотой резонатора (F_0 , кГц), частотой сенсора после модификации плёнкой сорбента ($F_{пл}$, Гц), массой модифицирующего покрытия ($m_{пл}$, мкг). Аналитической информацией, позволяющей сравнить эксплуатационные параметры сенсоров, являются: максимальный отклик сенсора при экспонировании в парах тест-веществ (ΔF_c , Гц), массовая чувствительность микровзвешивания (S_m , Гц*м³/мг), относительный дрейф базовой частоты при нагрузке после не менее, чем 5-10 циклов «экспони-

рование в парах тест-веществ – регенерация ячейки детектирования» ($\sigma F_{др10}$, %).

Для расчета S_m сенсоров использовались справочные значения давлений насыщенных паров тест-веществ при температуре эксперимента [8].

Все результаты микровзвешивания проверены на статистическую надежность.

Исходные характеристики каждого резонатора приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Характеристики применяемых резонаторов без покрытий

Номер сенсора	Маркировка	Описание маркировки	Базовая частота резонатора F_0 , кГц	$m_{пл}$, мкг
I	МВЧТ (15)	Мини-сенсор	14991,489	Без покрытия
II	МВЧ1 (15)	Мини-сенсор	14991,929	1,22
III	МВЧ2 (15)	Мини-сенсор	14991,698	2,73
IV	М1 (10)	Мини-сенсор	9996,150	2,80
V	БА1 (10)	Стандартный сенсор	9996,136	1,19
VI	БА2 (10)	Стандартный сенсор	9994,962	2,66
VII	БС1 (10)	Стандартный сенсор	9991,290	1,27
VIII	БС2 (10)	Стандартный сенсор	9996,273	2,76

Мини-сенсоры ОАВ-типа отличаются от традиционно применяемых меньшими размерами ($S_{эл} = 0,053 \text{ см}^2$) и горизонтальным расположением кварцевой пластины, возможностью модификации пленками сорбентов только одного из двух электродов. Такое расположение электродов исходно определяет асси-

метричную нагрузку на пластину, что может снижать добротность преобразователя.

На первом этапе эксперимента в идентичных условиях оценили отклики исходных (немодифицированных) резонансных систем в парах тест-веществ (таблица 2).

Т а б л и ц а 2

Значения ΔF_c , S_m для резонаторов без покрытий в парах тест-веществ ($n = 5$, $P = 0,95$)

Номер сенсора	Маркировка	Хлороформ		Пропанол-2		Бензол	
		$\Delta F_c \pm \Delta$, Гц	S_m , Гц·м ³ /мг	$\Delta F_c \pm \Delta$, Гц	S_m , Гц·м ³ /мг	$\Delta F_c \pm \Delta$, Гц	S_m , Гц·м ³ /мг
I	МВЧТ	4±1	0,23	2±1	1,13	2±1	0,37
II	МВЧ1	4±1	0,23	2±1	1,13	2±1	0,37
III	МВЧ2	4±1	0,23	1±1	0,57	2±1	0,37
IV	М1	2±1	0,11	1±1	0,57	1±1	0,19
V	БА1	8±1	0,46	3±1	1,70	3±1	0,56
VI	БА2	7±1	0,40	2±1	1,13	3±1	0,56
VII	БС1	5±1	0,29	2±1	1,13	2±1	0,37
VIII	БС2	6±1	0,34	3±1	1,70	3±1	0,56

Горизонтальное расположение кварцевой пластины мини-сенсора приводит к уменьшению доступной поверхности сорбции. По сравнению с традиционными резонаторами при доступном расположении электродов с двух сторон пластины наблюдается существенное снижение сигналов откликов сенсоров при одинаковой нагрузке.

Массовая чувствительность немодифицированных резонаторов тем выше, чем больше собственная резонансная частота колеба-

ний кристалла F_0 , что согласуется с общей теорией микровзвешивания Зауэрбрея [2]. Согласно теории и базовому уравнению Зауэрбрея, увеличение резонансной частоты колебаний резонатора с 10 до 15 МГц должно привести к увеличению отклика в 2 раза, что подтверждено результатами эксперимента: вне зависимости от выбора тест-вещества резонаторы I, II и III имеют отклики в 2 раза выше, чем резонатор IV.

Важной характеристикой трансдюсера является предельная масса модифицирующего покрытия до срыва автоколебаний кварцевой пластины.

Для сенсоров на основе преобразователя МВС 15000 предельная масса покрытия для плёнки ПЭГ-2000 не превышает $3,0 \pm 0,3$ мкг. Это значительно меньше предельной массы при использовании традиционных пьезорезонаторов ОАВ-типа с двусторонней нагрузкой на электроды, которая для пленки ПЭГ-2000 по теоретическим расчетам составляет 220 мкг [3], а на практике не более 40 мкг.

Для сравнения чувствительности взвешивания паров тест-веществ составляли мини- и стандартные сенсоры в массив.

Сенсоры V (БА1) и VII (БА2) отличаются от стандартных тем, что сорбционное покрытие на них нанесено с одной стороны, т.е. они асимметрично нагружены.

Сенсоры изготавливали так, чтобы можно было проследить влияние каждого изменяемого параметра, например: сенсоры III, IV, VI, VIII и II, V, VII имеют близкие по массе покрытия, но различаются площадью электродов, расположением и геометрическими характеристиками кварцевых пластин и видом нагрузки плёнок. Оценивали отклики сенсоров в массиве в парах тест-веществ (таблица 3).

Т а б л и ц а 3

Значения ΔF_c , S_m для сенсоров в парах тест-веществ ($n = 10$, $P = 0,95$)

Номер сенсора	Хлороформ		Пропанол-2		Бензол	
	$\Delta F_c \pm \Delta$, Гц	S_m , Гц•м ³ /мг	$\Delta F_c \pm \Delta$, Гц	S_m , Гц•м ³ /мг	$\Delta F_c \pm \Delta$, Гц	S_m , Гц•м ³ /мг
I	3 ± 1	0,17	2 ± 1	1,13	2 ± 1	0,37
II	15 ± 1	0,86	6 ± 1	3,40	4 ± 1	0,74
III	32 ± 1	1,84	11 ± 1	6,24	10 ± 1	1,85
IV	11 ± 1	0,63	3 ± 1	1,70	3 ± 1	0,56
V	9 ± 1	0,52	3 ± 1	1,70	4 ± 1	0,74
VI	8 ± 1	0,46	3 ± 1	1,70	3 ± 1	0,56
VII	8 ± 1	0,46	3 ± 1	1,70	3 ± 1	0,56
VIII	9 ± 1	0,51	4 ± 1	2,27	3 ± 1	0,56

При микровзвешивании паров хлороформа отклики ΔF_c и массовая чувствительность S_m сенсоров IV -VIII существенно не отличаются, при этом сенсор III имеет наибольшие значения ΔF_c и S_m , а сенсор I имеет наименьшие показатели, т.к. не имеет модификатора на электродах. Аналогичная закономерность наблюдается при сорбции паров более полярного вещества пропанола-2 и менее полярного, чем хлороформ, бензола. Таким

образом, чувствительность мини-сенсоров к выбранным тест-веществам выше, чем у стандартных сенсоров. Массовая чувствительность сенсора тем выше, чем больше частота резонатора F_0 и чем больше $m_{пл}$, что согласуется с общепринятой теорией микровзвешивания Зауэрбрея.

В качестве значимого эксплуатационного параметра оценивали величину дрейфа базовых частот сенсоров (таблица 4).

Т а б л и ц а 4

Относительный дрейф базовых частот сенсоров в парах тест-веществ

Номер сенсора	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\sigma F_{др10}(\text{CHCl}_3)$	$-2,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$-6,0 \cdot 10^{-2}$	$-1,0 \cdot 10^{-2}$	$-4,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$\sigma F_{др10}(\text{i-OH})$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
$\sigma F_{др10}(\text{C}_6\text{H}_6)$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$-3,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$

Для всех сенсоров наблюдается идентичная зависимость величины относительного дрейфа от природы тест-вещества: для хлороформа относительный дрейф частоты минимален, он возрастает в парах пропанола-2 и максимален в парах бензола. Это объясняется природой взаимодействия сорбента и тест-вещества – пропанол-2 и бензол частично рас-

лен, он возрастает в парах пропанола-2 и максимален в парах бензола. Это объясняется природой взаимодействия сорбента и тест-вещества – пропанол-2 и бензол частично рас-

творяют плёнку ПЭГ-2000 на сенсоре. Установлено, что мини-сенсоры чувствительнее к изменению внешних условий, чем стандартные, причём с увеличением базовой частоты возрастает величина относительного дрейфа сенсора.

В результате исследования установлено, что пьезокварцевые мини-сенсоры могут использоваться в анализе, их чувствительность

выше чувствительности сенсоров стандартной конфигурации, но они имеют существенные ограничения по массе плёнки модификатора и в большей степени зависимы от внешних условий, поэтому могут применяться в стабильных условиях эксплуатации и определять содержание паров и газов на микроуровне р.р.м.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Власов Ю.Г. Проблемы аналитической химии, том 14: химические сенсоры. М.:Наука, 2011. С. 127-176.
- 2 Sauerbrey G. G. Z. Phys, 1964, no. 2, pp. 457-463.
- 3 Кучменко Т. А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж, ВГТА. 2001. 280 с.
- 4 Джексон Р.Г. Новейшие датчики. М.: Техносфера, 2007. С. 90-96.
- 5 Шашкин В.И., Вopilкин Е.А., Восток Н.В., Климов А.Ю. и др. Изготовление микроконсоль и управление их изгибом // Микросистемная техника. 2004. № 9. С. 22-26.
- 6 Springer Handbook of nanotechnology. Bharat Bushan edition, 2004. 1916 p.
- 7 Русанова Т.Ю., Таранов В.А., Штыков С.Н., Горячева И.Ю. Пьезокварцевый иммуносенсор на основе плёнок Ленгмюра – Блоджетт для определения пирена в водных среда // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. № 5. С. 23-27.
- 8 Никольский Б.П. Справочник химика. Л.: Химия, 1965. С. 54-67.

REFERENCES

- 1 Vlasov Yu.G. Problemy analiticheskoi khimii, tom 14: khimicheskie sensory [Problems of analytical chemistry, part 14: chemical sensors]. Moscow, Nauka, 2011. 399 p. (in Russ.)
- 2 Sauerbrey G. G. Z. Phys, 1964, no. 2, pp. 457-463.
- 3 Kuchmenko T.A. Primenenie metoda p'ezokvartseвого mikrovzveshivaniia v analiticheskoi khimii [Application of the quartz crystal microbalance in analytical chemistry]. Voronezh, VGTA, 2001. 280 p. (in Russ.)
- 4 Jackson R.G. Novel sensors and sensing, Institute of physics publishing Bristol and Philadelphia, 2007. 280 p.
- 5 Shashkin V.I., Vopilkin E.A., Vostocov N.V., Klimov A.Iu. et al. Making microcantilevers and managing their bend. *Mikrosistemnaia tekhnika*. [Microsystems technology], 2004, no. 9, pp. 22-26. (in Russ.)
- 6 Springer Handbook of nanotechnology. Bharat Bushan edition, 2004. 1916 p.
- 7 Rusanova T.Iu., Taranov V.A., Shtykov S.N. Goriacheva I.Iu. Piezoelectric immunosensor based on the Langmuir - Blodgett to determine pyrene in aqueous med.a, *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Plant Laboratory. Diagnostics of Materials], 2009, no. 5, pp. 23-27. (In Russ.)
- 8 Nikolskii B.P. Spravochnik khimika [Chemist's Handbook]. Leningrad, Khimia, 1965. 1005 p. (in Russ.)